

**OPTICAL RECORDING MEDIUM AND ITS PRODUCTION**

Patent Number: JP8069083  
Publication date: 1996-03-12  
Inventor(s): TACHIBANA SHINICHI  
Applicant(s):: CANON INC  
Requested Patent: ☐ JP8069083  
Application Number: JP19940203119 19940829  
Priority Number(s):  
IPC Classification: G03C1/73 ; G11B7/24 ; G11B7/26  
EC Classification:  
Equivalents:

---

**Abstract**

---

**PURPOSE:** To obtain an optical recording medium having high sensitivity for laser light and durability for recording and reproducing which does not cause scattering of laser light due to crystallization of the medium in air, by forming a thin film of a photochromic compd. comprising a coloring material as the recording layer on a substrate.

**CONSTITUTION:** This optical recording medium 12 has a thin film of diarylethene-based photochromic compd. as a recording layer 8 on a substrate 7. The photochromic compd. consists of a coloring material. The optical recording medium 12 is produced by separating a coloring material from a diarylethene-based photochromic compd. containing at least the coloring material and a decolorization material, forming a thin film of the obtd. coloring material as a recording layer 8 by vacuum vapor deposition on the substrate 7, and then forming a reflection layer 9, protective layers 10, 11 in this order. The coloring material is obtd., for example, by irradiating a decolorization material with light of specified wavelength such as 360nm to obtain a mixture of a coloring material and a decolorization material, and then separating only the coloring material from the mixture.

---

Data supplied from the esp@cenet database - 12

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-69083

(43) 公開日 平成8年(1996)3月12日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 C 1/73	5 0 3			
G 1 1 B 7/24	5 1 6	7215-5D		
7/26	5 3 1	7215-5D		

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 5 頁)

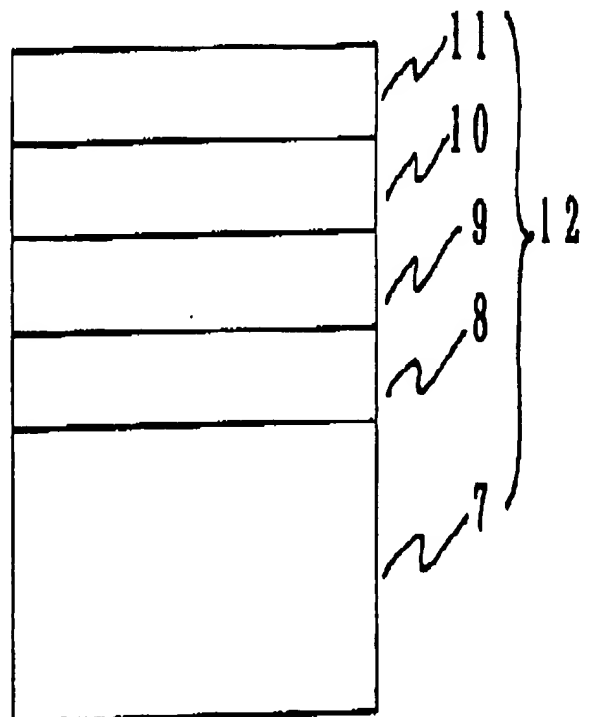
(21) 出願番号	特願平6-203119	(71) 出願人	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22) 出願日	平成6年(1994)8月29日	(72) 発明者	立花 信一 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 若林 忠

(54) 【発明の名称】 光記録媒体およびその製造方法

(57) 【要約】

【構成】 着色体と消色体を含むジアリールエテン系フ  
ォトクロミック化合物から着色体を分離し、得られた着  
色体の薄膜を基板上に真空蒸着によって形成して記録層  
とし、次いで反射層および保護層をその順番で形成して  
光記録媒体を製造する。

【効果】 レーザー光に対する感度の高い、大気中での  
結晶化によるレーザー光の散乱の起こらない、記録再生  
耐久性の高い光記録媒体を得ることができる。

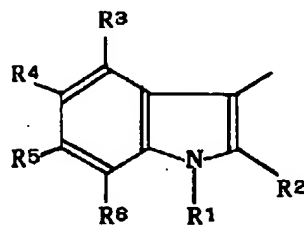
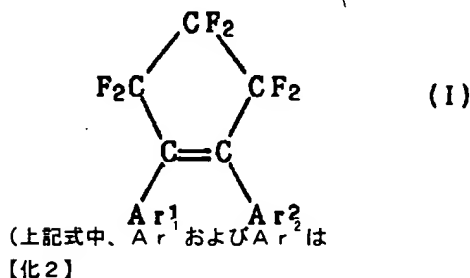


【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に、ジアリールエテン系フォトクロミック化合物の薄膜である記録層が少なくとも設けられた光記録媒体において、フォトクロミック化合物が着色体から成ることを特徴とする光記録媒体。

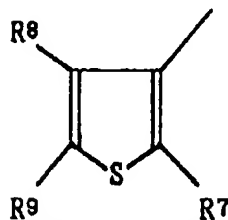
【請求項2】 ジアリールエテン系フォトクロミック化合物が下記一般式1で表される化合物である請求項1記載の光記録媒体。

【化1】



または

【化3】



であり、R<sup>1</sup>はアルキル基、アシル基またはアリール基であり、R<sup>2</sup>およびR<sup>7</sup>はアルキル基、パーフルオロアルキル基またはアルコキシ基であり、R<sup>3</sup>~R<sup>6</sup>、R<sup>8</sup>およびR<sup>9</sup>はアルキル基、アシル基、アルコキシ基、ジアリールアミノ基、アリール基またはシアノ基を表す。）

【請求項3】 少なくとも、着色体と消色体を含有するジアリールエテン系フォトクロミック化合物から該着色体を分離し、得られた着色体の薄膜を基板上に真空蒸着によって形成して記録層とする工程を含む光記録媒体の製造方法。

【請求項4】 少なくとも、着色体と消色体を含むジアリールエテン系フォトクロミック化合物から該着色体を分離し、得られた着色体の薄膜を基板上に真空蒸着によって形成して記録層とする工程と、次いで反射層および保護層をその順番で形成する工程とを含む光記録媒体の製造方法。

【請求項5】 着色体の分離を、該着色体を消色体に変化させる波長の光を遮断しながら、液体クロマトグラフィーによって行う請求項3または4記載の光記録媒体の

製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、フォトクロミック化合物を用いた光記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、記録材料として、光照射により可逆的に相変化するフォトクロミック性を有する化合物が提案されている。例えば、それらのフォトクロミック化合物としてベンゾスピロピラン類、ナフトオキサジン類、フルギド類、ジアゾ化合物あるいはジアリールエテン類などの化合物が提案されている。中でも、ジアリールエテン類などの化合物は、着色状態と消色状態のいずれも非常に熱安定性に優れ、また、着消色の繰返しにも高い耐久性を有し、可逆的な光記録材料に好適な材料である。フォトクロミック化合物を記録媒体とするためには、スピコート法、キャスト法、ラングミュア・プロジェット（LB）法等の方法により、基板上に薄膜を形成する方法が提案されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、これらの方法では、フォトクロミック化合物の高濃度の記録膜の形成が難しいこと、および例えばフォトクロミック化合物による高濃度の記録膜を形成したとしても、空气中に曝すと結晶化し、その結晶粒のため、レーザー光が散乱してしまうという欠点があった。

【0004】 本発明は、このような事情に鑑みなされたものであり、その目的は、高濃度で、結晶粒が発生しないジアリールエテン化合物の薄膜を有する優れた光記録媒体を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、基板上に、ジアリールエテン系フォトクロミック化合物の薄膜である記録層が少なくとも設けられた光記録媒体において、フォトクロミック化合物が着色体から成ることを特徴とする光記録媒体を提供する。

【0006】 さらに本発明は、少なくとも、着色体と消色体を含有するジアリールエテン系フォトクロミック化合物から該着色体を分離し、得られた着色体の薄膜を基板上に真空蒸着によって形成して記録層とする工程を含む光記録媒体の製造方法、ならびに少なくとも、着色体と消色体を含むジアリールエテン系フォトクロミック化合物から該着色体を分離し、得られた着色体の薄膜を基板上に真空蒸着によって形成して記録層とする工程と、次いで反射層および保護層をその順番で形成する工程とを含む光記録媒体の製造方法を提供する。

【0007】 本発明で使用するジアリールエテン系フォトクロミック化合物の着色体は、例えば360nmなどの特定の波長の光を消色体に照射し、得られた着色体と消色体の混合物から着色体のみを分離することにより製

造することができる。分離方法としては、着色体と消色体との化学構造の違いによるカラムへの分子吸着の差を利用して分離・分取する方法である液体クロマトグラフィーなどが好適に用いられる。また、分離操作中に色が消えないように、上記の波長360nmの光のような開環を引き起こす波長の光を遮蔽しておくこと、すなわち、UVカットフィルターを用いることにより、分離装置（液体クロマトグラフ）の分離部分に360nm光が達しないように遮蔽しておくことが肝要である。ジアリールエテン化合物の着色体は、熱では消色体に戻らないので、前記の操作によって容易に着色体のみを得ることができる。

【0008】本発明の基板としては、書き込み、読み出し、あるいは消去に用いる光を透過するものであればよく、例えばガラス板やポリカーボネート、PMMA、ポリスチレン等のプラスチック基板などが挙げられる。

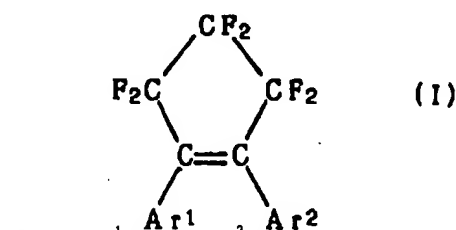
【0009】本発明において、真空蒸着法で記録媒体を作製するには、まず前記の基板の上にジアリールエテン化合物の着色体を真空蒸着する。ジアリールエテン化合物の薄膜の厚さは、信号が読み取れる範囲で適宜選択すればよく、通常、0.1μm～5μmとすればよい。さらに真空状態を維持したまま、ジアリールエテン薄膜の上にAl、AlCr等の反射膜（通常の厚さは0.01μm～1μm）や、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、SiO<sub>2</sub>等の保護膜を形成すると、空气中に曝しても結晶化することなく透明な記録媒体を得ることができる。

【0010】真空蒸着装置としては、蒸着中に着色体が消色体に戻らないように、光を遮蔽できる構造が好ましく、ジアリールエテン化合物を蒸着した後、常圧に戻すことなく反射膜を形成するのがさらに好ましい。また、蒸着温度はジアリールエテン化合物が熱分解を起こさない範囲で適宜選択できる。

【0011】また本発明で用いられるジアリールエテン化合物としては、以下の一般式1で表されるものが挙げられる。

【0012】

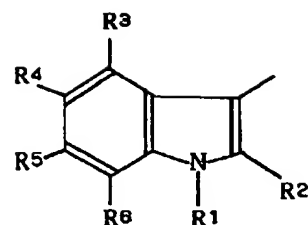
【化4】



式中、Ar<sup>1</sup>およびAr<sup>2</sup>は

【0013】

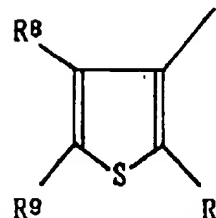
【化5】



または

【0014】

【化6】



であり、R<sup>1</sup>はアルキル基、アシル基またはアリール基であり、R<sup>2</sup>およびR<sup>7</sup>はアルキル基、パーフルオロアルキル基またはアルコキシ基であり、R<sup>3</sup>～R<sup>6</sup>、R<sup>8</sup>およびR<sup>9</sup>はアルキル基、アシル基、アルコキシ基、ジアルキルアミノ基、アリール基またはシアノ基を表す。

【0015】本発明で使用するジアリールエテン系フォトクロミック化合物の着色体は、特定の波長の光を消色体に照射し、得られた着色体と消色体の混合物から着色体のみを分離することにより、製造することができる。

【0016】分離方法としては、分別結晶法や液体クロマトグラフィーなどが好適に用いられる。また、分離操作中に色が消えないように、開環を引き起こす波長の光を遮蔽しておくことが肝要である。

【0017】ジアリールエテン化合物の着色体は、熱では消色体に戻らないので、前記操作によって容易に着色体のみが得られる。

【0018】このようにジアリールエテン系フォトクロミック化合物の着色体と消色体の混合物から着色体のみを分離し、消色体を除去することにより、均一な特性を有する着色体のみを記録層として用いることが可能となり、記録層の経時変化による結晶化が起こらないという効果がある。

【0019】

【実施例】

（実施例1）図1を用いて、本発明の記録媒体の1例の製造について説明する。

【0020】ジアリールエテン化合物として、1, 2-ビス（2-メチル-3-ベンゾチエニル）-3, 3, 4, 4, 5, 5-ヘキサフルオロシクロペンテンを用いた。

【0021】このジアリールエテン化合物のトルエン溶液に、20Wの紫外線光を照射し、得られた着色体と消色体の混合物を、暗室内でシリカゲルカラムによる混合溶離液での高速液体クロマトグラフィーで分離し、着色体を分取した。

【0022】次に、真空蒸着機の加熱ポートに前記ジアリールエテン化合物の着色体を入れ、真空度 $10^{-5}$  Torrとした後、ジアリールエテン化合物の入った加熱ポートを昇温し、ガラス基板7上に蒸着した。その化合物による記録層8の薄膜の厚さは、 $0.6\mu\text{m}$ であった。

【0023】さらに、その記録層8上に厚さ $0.01\mu\text{m}$ の反射膜9としてAl層を設け、その反射膜9の上に保護膜10として無機誘電体層を $0.05\mu\text{m}$ の膜厚で設け、さらにその上に、紫外線硬化型樹脂保護層11を膜厚 $5\mu\text{m}$ で設けて、光記録媒体12を作製した。

【0024】この後、この光記録媒体を取り出し、室温下で3カ月間放置したが、ジアリールエテン化合物の結晶化による白濁は生じなかった。

【0025】（実施例2）ジアリールエテン化合物として1-（1，2-ジメチル-3-インドリル）-2-（2-メチル-3-ベンゾチエニル）-3，3，4，4，5，5-ヘキサフルオロシクロペンテンを用いる以外は実施例1と同様にして光記録媒体を作製した。

【0026】ジアリールエテン化合物薄膜の厚さは、 $0.8\mu\text{m}$ であった。

【0027】この光記録媒体を室温で3カ月間放置しても、結晶化による白濁は生じなかった。

【0028】（実施例3）ジアリールエテン化合物として、1-（5-メトキシ-1，2-ジメチル-3-インドリル）-2-（5-シアノ-2，4-ジメチル-3-チエニル）-3，3，4，4，5，5-ヘキサフルオロシクロペンテンを用い、着色光として10Wのブラックライトを用いる以外は、実施例1と同様の操作で光記録媒体を作製した。

【0029】ジアリールエテン化合物薄膜の厚さは $0.7\mu\text{m}$ であった。

【0030】この光記録媒体を室温で3カ月間放置したが、結晶化による白濁は生じなかった。

【0031】（比較例1）ジアリールエテン化合物として、実施例1と同一の化合物を用い、紫外線を照射しないで、また、着色体と消色体とを分離しないで用いる以外は、実施例1と同様にして、光記録媒体を作製した。

【0032】（比較例2）ジアリールエテン化合物として、実施例2と同一の化合物を用い、紫外線を照射しないで、また、着色体と消色体とを分離しないで用いる以外は、実施例1と同様にして、光記録媒体を作製した。

【0033】（比較例3）ジアリールエテン化合物として、実施例3と同一の化合物を用い、ブラックライトを

照射しないで、また、着色体と消色体とを分離しないで用いる以外は、実施例1と同様にして、光記録媒体を作製した。

【0034】上記の実施例1、2および3のジアリールエテン化合物の薄膜の上にアルミニウムの反射層を $0.1\mu\text{m}$ の膜厚で蒸着した光記録媒体に、フィルター（HOYA社製、U-330）を装着した100W超高圧水銀灯（オスラム社製HBO100W/ $\text{cm}^2$ ）の紫外線を照射し、その反射スペクトルを測定した結果を図1、2および3に示す。これらの図に示すように、スペクトルは実線のスペクトルから破線のスペクトルに変化した。

【0035】次に、400nm以下の光を遮蔽するフィルターを用いて可視光を照射したところ、実施例1～3では元の実線のスペクトルに戻り、紫外光と可視光の交互照射を1000回繰り返しても初期のスペクトル変化と変わらなかった。

【0036】一方、比較例1～3の光記録媒体を3カ月間室温放置しておいた場合、記録層の結晶化による白濁を生じ、記録が不可能となった。

【0037】

【発明の効果】以上説明したように、本発明により、レーザー光に対する感度の高い、大気中での結晶化によるレーザー光の散乱の起こらない、記録再生耐久性の高い光記録媒体を得ることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の光記録媒体の構成を示す概略的断面図である。

【図2】実施例1の光記録媒体のスペクトル変化を示す図である。

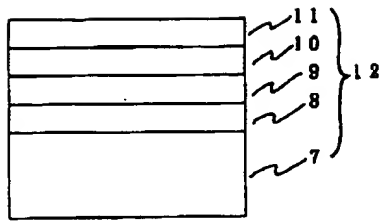
【図3】実施例2の光記録媒体のスペクトル変化を示す図である。

【図4】実施例3の光記録媒体のスペクトル変化を示す図である。

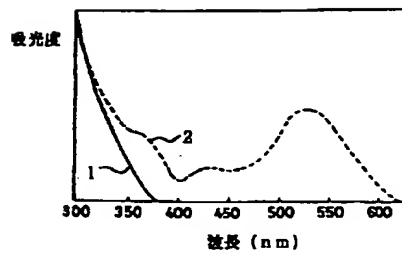
#### 【符号の説明】

- |       |             |
|-------|-------------|
| 1、3、5 | 消色状態のスペクトル  |
| 2、4、6 | 着色状態のスペクトル  |
| 7     | 基板          |
| 8     | 記録層         |
| 9     | 反射膜         |
| 10    | 無機誘電体層      |
| 11    | 紫外線硬化型樹脂保護層 |
| 12    | 光記録媒体       |

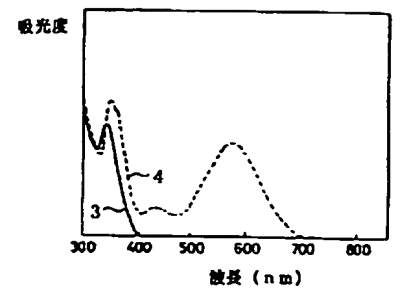
【图1】



【图2】



【图3】



【图4】

